

不平衡铀系和钍系核素的 γ 谱测定

刘广山¹, 黄奕普¹, 李 静¹, 叶 林¹

(1. 厦门大学海洋系, 厦门大学亚热带海洋研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 求解初始时刻子体活度不为零时两个子体级连衰变动力学方程, 给出 γ 谱分析测量不平衡铀系和钍系核素活度的计算公式. 作为应用测量了两个沉积物样品中的 ^{238}U , ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{224}Ra , ^{212}Pb , ^{210}Pb 和 ^{40}K 的活度.

关键词: 铀系; 钍系; 不平衡放射系; γ 谱分析

中图分类号: P734

文献标识码: A

文献编号: 0253-4193(2003)05-0065-11

1 引言

天然铀放射系和钍放射系核素种类多, 化学性质差异大, 核素半衰期的跨度大, 可用来示踪各种时空尺度和各种性质的海洋学过程, 提供丰富的海洋物理、化学、地学和生物学信息, 受到海洋学家的重视, 但是正是由于各种核素化学性质差异很大, 常用的 α 谱、 β 计数测量这些核素时需要建立不同的样品处理程序, 费时、费力, 所以人们试图寻找能同时测量各种核素的方法. HPG $\epsilon\gamma$ 谱方法因具有制样简单, 可同时测量多种核素的优点, 在很大程度上弥补了 α 谱和 β 计数法的不足, 在海洋学研究中得到广泛应用^[1~6].

在人们关注的铀系和钍系核素中, 一些核素例如 ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th , γ 谱方法并不能利用自身发出的 γ 射线测定其含量, 而是利用子体核素衰变发射的 γ 射线达到测量的目的. 所以, 为了减少数据处理的麻烦, 很多研究中明确或不明确地假设 γ 射线发射核与待测核素达到了衰变平衡. 海洋环境中很多情况下这种假设并不成立, 再加上如果待测核素所利用的子体核素的半衰期与实验研究所能等待的时间相比又不是很短, 或者子体核素也是待测核素, 则不能利用衰变平衡假设. 事实上 ^{234}Th , ^{222}Rn , ^{224}Ra 等较短寿命的核素也已被广泛应用于海洋学研究^[7~20], 例如通常利用 ^{234}Th 的 γ 射线测定 ^{238}U . ^{234}Th 的半衰期为 24.1 d, 其与母体达到衰变平衡按 5 个半衰期算要等 120 d, 而且海洋学研究中在通常情况下 ^{234}Th 本身的活度也是研究者意欲得到的. 如果等到 ^{234}Th 与 ^{238}U 达到衰变平衡, 则需等待较长的时间, 且得不到采样时 ^{234}Th 的活度. 在子体和母体未达到平衡的情况下, 由于受母体和子体本身衰变的影

收稿日期: 2001-09-25; 修订日期: 2002-03-26.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40076024, 40036010).

作者简介: 刘广山(1959-), 男, 山西省灵丘县人, 研究员, 硕士, 从事同位素海洋研究. E-mail: lgshan@public.xm.fj.cn

响, 子体核素的活度随时间不断变化, 即在不同时间测量得到的子体或母体核素不能代表采样时子体或母体的活度. 为了得到采样时核素的活度, 需要通过母体与子体的衰变动力学关系和测量得到的谱数据求得采样时母体与子体核素的活度. 本文将天然铀系和钍系分成 ^{238}U - ^{234}Th , ^{226}Ra - ^{222}Rn - ^{214}Pb (^{214}Bi), ^{228}Ra - ^{228}Ac , ^{228}Th - ^{224}Ra - ^{212}Pb (^{208}Tl) 4 个子系考虑, 通过测量 ^{234}Th , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{208}Tl 的 γ 射线, 得到了样品中 ^{238}U , ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{228}Ra , ^{228}Ac , ^{228}Th , ^{224}Ra , ^{212}Pb 的活度.

2 用于 γ 谱分析的铀系和钍系级连衰变子系

天然铀和钍放射系衰变数据如表 1 和表 2 所列^[21]. 由表 1 和表 2 可以看出, 对 γ 谱方法

表 1 铀系核素衰变数据

核素	半衰期	衰变类型	衰变常数/ s^{-1}	主要 γ 射线能量(分支比)/keV(%)
^{238}U	$4.468 \times 10^9 \text{ a}$	α	4.98×10^{-18}	
^{234}Th	24.1 d	β	3.33×10^{-7}	63.29(3.826), 92.59(5.41)
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1.17 min	β	9.87×10^{-3}	1 001.0(0.59)
^{234}U	$2.45 \times 10^5 \text{ a}$	α	9.10×10^{-14}	
^{230}Th	$7.7 \times 10^4 \text{ a}$	α	2.89×10^{-13}	
^{226}Ra	$1.6 \times 10^3 \text{ a}$	α	1.39×10^{-11}	186.2(3.2)
^{222}Rn	3.823 5 d	α	2.10×10^{-6}	
^{218}Po	3.05 min	α	3.79×10^{-3}	
^{214}Pb	26.8 min	β	4.31×10^{-3}	241.9(7.5), 295.2(19.1), 351.9(37.1)
^{214}Bi	19.9 min	β	5.80×10^{-4}	609.3(46.1), 1 120.3(15), 1 764.5(15.9)
^{214}Po	$1.64 \times 10^{-4} \text{ s}$	α	4.23×10^3	
^{210}Pb	22.26 a	β	1.00×10^{-9}	46.5(4.0)
^{210}Bi	5.013 d	β	1.60×10^{-6}	
^{210}Po	138.38 d	α	5.80×10^{-8}	
^{206}Pb	(稳定)			

表 2 钍系核素衰变数据

核素	半衰期	衰变类型	衰变常数/ s^{-1}	主要 γ 射线能量(分支比)/keV(%)
^{232}Th	$1.41 \times 10^{10} \text{ a}$	α	1.59×10^{-18}	
^{228}Ra	5.75 a	β	3.87×10^{-9}	
^{228}Ac	6.13 h	β	3.14×10^{-5}	338.7(11.9), 911.2(27), 968.8(16.3)
^{228}Th	1.913 a	α	1.16×10^{-8}	
^{224}Ra	3.66 d	α	2.20×10^{-6}	
^{220}Rn	55.6 s	α	1.25×10^{-2}	
^{216}Po	0.15 s	α	4.62	
^{212}Pb	10.64 h	β	1.84×10^{-5}	238.6(43.6)
^{212}Bi	60.55 min	α, β	1.91×10^{-4}	
^{212}Po	$2.98 \times 10^{-7} \text{ s}$	α	2.33×10^6	
^{208}Tl	3.053 min	β	3.78×10^{-3}	583.1(86.30.96), 2 614.5(99.8.36)
^{208}Pb	(稳定)			

* ^{208}Tl 的两个 γ 射线分支比中的第 2 个是相对上一级母体的.

测定的大多数核素必须利用子体发出的 γ 射线进行. 除了 ^{210}Pb 可用自身发出的 γ 射线测量其活度外, γ 谱方法利用以下4个子系子体核素的 γ 射线测量其母子体核素的活度.

2.1 ^{238}U - ^{234}Th 子系

^{238}U 发出的 γ 射线很弱,不能用于测定 ^{238}U 的活度,通常利用 ^{234}Th 的 γ 射线测定 ^{238}U 的活度. 由于 ^{234}Th 的半衰期为24.1 d,经常情况下从采样到谱数据收集之间的时间间隔与之相比不是很长,即不能保证 ^{234}Th 与之达到平衡,或者 ^{234}Th 活度是测量工作本身要得到的,所以测量样品时必须考虑 ^{234}Th 与 ^{238}U 的平衡关系. ^{238}U 与 ^{234}Th 构成一个2级衰变子系.

^{234}U , ^{230}Th 发出 γ 射线极弱,且 ^{234}U , ^{230}Th 和子体 ^{226}Ra 半衰期又非常长,不能用子体发出的 γ 射线测定 ^{234}U 和 ^{230}Th ,所以一般情况下不能用 γ 谱方法来测定 ^{234}U 和 ^{230}Th .

2.2 ^{226}Ra - ^{222}Rn 子系

^{226}Ra 发出186.2 keV(3.2%) γ 射线,一方面由于该 γ 射线分支比较低,另一方面,通常 γ 谱仪不能将该 γ 射线与 ^{235}U 发出的185.7 keV(54%) γ 射线分开,而环境样品中这两条 γ 射线强度相差不大,所以测量 ^{226}Ra 通常是利用其子体 ^{214}Pb 和 ^{214}Bi 发出的 γ 射线,其中必须考虑在 ^{226}Ra 和 ^{214}Pb , ^{214}Bi 之间半衰期为3.825 5 d的惰性气体核素 ^{222}Rn 与 ^{226}Ra 的平衡问题.因此,就 γ 谱分析而言, ^{226}Ra 与 ^{222}Rn 构成另一个2级衰变子系.

γ 谱方法只能利用其自身发出的46.5 keV的 γ 射线测定 ^{210}Pb .由于 ^{210}Po 自身不发出 γ 射线,又没有子体可以利用,因此不能用 γ 谱方法测定 ^{210}Po .

2.3 ^{228}Ra - ^{228}Ac 子系

^{232}Th 发出的 γ 射线强度极弱,但同时子体 ^{228}Ra 的半衰期又较长,所以对不平衡的钍系来说,不能用 γ 谱方法来测量 ^{232}Th . ^{228}Ra 自身也无 γ 射线,但其子体 ^{228}Ac 的 γ 射线较强,而 ^{228}Ac 的半衰期仅为6.13 h,所以 ^{228}Ra 与 ^{228}Ac 构成2级衰变模式.如果实验时间允许,可以等到 ^{228}Ra 与 ^{228}Ac 达到衰变平衡.

2.4 ^{228}Th - ^{224}Ra - ^{212}Pb 子系

^{228}Th 发出的 γ 射线不适合于测量环境中 ^{228}Th 的活度.通常利用子体 ^{212}Pb 和 ^{208}Tl 的 γ 射线测定 ^{228}Th .由于 ^{228}Th 与所利用的子体之间存在半衰期为3.66 d的 ^{224}Ra ,且 ^{212}Pb 的半衰期为10.64 h,所以测量时也必须考虑 ^{228}Th , ^{224}Ra 及其子体 ^{212}Pb 之间的衰变平衡问题,即 ^{228}Th , ^{224}Ra 与 ^{212}Pb 构成一个3级衰变子系.

相比较而言, ^{226}Ra 的母体为 ^{230}Th , ^{228}Ra 的母体为 ^{232}Th ,半衰期很长,从采样到测量,包括收集谱数据所经历的时间内其活度变化对子体活度的影响都很小.如果这段时间为年尺度,则必须考虑 ^{228}Ra 对 ^{228}Th 的影响.以下仅考虑在采样后很短时间内测量样品以及测量时间不很长时各核素的测量问题.

3 级连衰变动力学

经以上分析可知,具有海洋学意义且又可用 γ 谱方法测定的天然铀系和钍系核素有 ^{238}U , ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{228}Ra , ^{228}Th 和 ^{224}Ra .测定 ^{238}U 与 ^{234}Th , ^{226}Ra 与 ^{222}Rn , ^{228}Ra 与 ^{228}Ac 和 ^{228}Th , ^{224}Ra 与 ^{212}Pb 时必须考虑衰变平衡问题.

通常在级连衰变动力学研究中,给出 $t=0$ 时除母体核素外,其余子体核素的原子核数均

为 0, t 时刻的母体和各个子核素的活度的计算公式^[22,23],或是只考虑衰变时间较长时子体核素的贡献^[24,25],这其实也是一种平衡假设. 本文考虑的是 $t = 0$ 时子体原子核素不为 0 且衰变不平衡的情况.

设有衰变链 $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$, 各核素的起始原子核素分别为 N_{10}, N_{20}, N_{30} ; t 时刻各核素的原子核数分别为 N_1, N_2, N_3 ; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 分别为核素 A_1, A_2, A_3 的衰变常数. N_1, N_2, N_3 满足以下方程:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1, \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2, \quad (2)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3. \quad (3)$$

由方程(1)及 $t = 0$ 时 $N_1 = N_{10}$ 可得

$$N_1 = N_{10} e^{-\lambda_1 t}. \quad (4)$$

把式(4)代入式(2)得

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_{10} e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 N_2. \quad (5)$$

解该微分方程并考虑到 $t = 0$ 时 $N_2 = N_{20}$ 的初始条件可得

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_{10}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_{20} e^{-\lambda_2 t}, \quad (6)$$

当 $N_{20} = 0$ 时,

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_{10}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}). \quad (7)$$

把式(6)代入式(3)得

$$\frac{dN_3}{dt} = \frac{\lambda_1 \lambda_2 N_{10}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + \lambda_2 N_{20} e^{-\lambda_2 t} - \lambda_3 N_3, \quad (8)$$

解该微分方程并考虑到 $t = 0$ 时 $N_3 = N_{30}$ 得

$$N_3 = N_{30} e^{-\lambda_3 t} + \frac{N_{20} \lambda_2}{\lambda_3 - \lambda_2} (e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_3 t}) + N_{10} \left[\frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} e^{-\lambda_1 t} + \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_3 t} \right], \quad (9)$$

当 $N_{30} = 0, N_{20} = 0$ 时,

$$N_3 = N_{10} \left[\frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} e^{-\lambda_1 t} + \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_3 t} \right]. \quad (10)$$

4 γ 谱方法测量不平衡铀系和钍系核素活度的计算公式

对于 γ 谱方法测量铀系和钍系核素的 4 个子系而言,由式(4)、(6)和(9)可以得到 t 时

刻样品中各核素的活度. 对于 ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{210}Pb :

$$A_1 = A_{10}e^{-\lambda_1 t}, \quad (11)$$

式中, A_{10} 是 $t = 0$ 时刻 ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{210}Pb 的活度; A_1 是 t 时刻 ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{210}Pb 的活度. 对于 ^{234}Th , ^{222}Rn , ^{228}Ac , ^{224}Ra :

$$A_2 = A_{20}e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_2 A_{10}}{\lambda_2 - \lambda_1}(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}), \quad (12)$$

式中, A_{20} 是 $t = 0$ 时刻 ^{234}Th , ^{222}Rn , ^{228}Ac 和 ^{224}Ra 的活度; A_2 是 t 时刻 ^{234}Th , ^{222}Rn , ^{228}Ac 和 ^{224}Ra 的活度. 对于 ^{212}Pb (^{208}Tl):

$$A_3 = A_{30}e^{-\lambda_3 t} + \frac{\lambda_3 A_{20}}{\lambda_3 - \lambda_2}(e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_3 t}) + A_{10} \left[\frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} e^{-\lambda_1 t} + \frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_3 t} \right], \quad (13)$$

式中, A_{30} 是 $t = 0$ 时刻 ^{212}Pb (^{208}Tl) 的活度, A_3 是 t 时刻 ^{212}Pb (^{208}Tl) 的活度.

设收集谱数据开始的时间为 t_1 , 结束时间为 t_2 , 在 $t_2 - t_1$ 的时间内原子核的衰变数为

$$D_1 = \int_{t_1}^{t_2} A_1 dt = \int_{t_1}^{t_2} A_{10} e^{-\lambda_1 t} dt = \frac{A_{10}}{\lambda_1} (e^{-\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_1 t_2}) = A_{10} a_1, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} D_2 &= \int_{t_1}^{t_2} A_2 dt = \int_{t_1}^{t_2} A_{20} e^{-\lambda_2 t} dt + \int_{t_1}^{t_2} \frac{\lambda_2 A_{10}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) dt \\ &= \frac{A_{20}}{\lambda_2} (e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}) + \frac{\lambda_2 A_{10}}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[\frac{1}{\lambda_1} (e^{-\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_1 t_2}) - \frac{1}{\lambda_2} (e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}) \right] \\ &= A_{20} b_2 + A_{10} b_1, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} D_3 &= \int_{t_1}^{t_2} A_3 dt = \int_{t_1}^{t_2} A_{30} e^{-\lambda_3 t} dt + \int_{t_1}^{t_2} \frac{\lambda_3 A_{20}}{\lambda_3 - \lambda_2} (e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_3 t}) dt + \int_{t_1}^{t_2} A_{10} \left[\frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} e^{-\lambda_1 t} + \frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_3 t} \right] dt \\ &= \frac{A_{30}}{\lambda_3} (e^{-\lambda_3 t_1} - e^{-\lambda_3 t_2}) + \frac{\lambda_3 A_{20}}{\lambda_3 - \lambda_2} \left[\frac{1}{\lambda_2} (e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}) - \frac{1}{\lambda_3} (e^{-\lambda_3 t_1} - e^{-\lambda_3 t_2}) \right] + \\ &\quad \lambda_2 \lambda_3 A_{10} \left[\frac{e^{-\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_1 t_2}}{\lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}}{\lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{(e^{-\lambda_3 t_1} - e^{-\lambda_3 t_2})}{\lambda_3 (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right] \\ &= A_{30} c_3 + A_{20} c_2 + A_{10} c_1, \end{aligned} \quad (16)$$

式中,

$$a_1 = \frac{1}{\lambda_1} (e^{-\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_1 t_2}), \quad (17)$$

$$b_1 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[\frac{1}{\lambda_1} (e^{-\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_1 t_2}) - \frac{1}{\lambda_2} (e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}) \right], \quad (18)$$

$$b_2 = \frac{1}{\lambda_2} (e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}), \quad (19)$$

$$c_1 = \lambda_2 \lambda_3 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_1 t_2}}{\lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}}{\lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \right.$$

$$\frac{e^{-\lambda_3 t_1} - e^{-\lambda_3 t_2}}{\lambda_3(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)}], \quad (20)$$

$$c_2 = \frac{\lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_2} \left[\frac{1}{\lambda_2} (e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}) - \frac{1}{\lambda_3} (e^{-\lambda_3 t_1} - e^{-\lambda_3 t_2}) \right], \quad (21)$$

$$c_3 = \frac{1}{\lambda_3} (e^{-\lambda_3 t_1} - e^{-\lambda_3 t_2}). \quad (22)$$

对于上述用 γ 谱方法测量铀系和钍系核素的 4 个子系而言, 利用子体发出的 γ 射线测定母体和子体核素的活度, 即利用实验测定的 D_2 和 D_3 来推算 A_{10} , A_{20} 和 A_{30} .

5 活度的最小二乘法计算公式

由以上分析可知, 实验测量的 γ 射线发射核核衰变数 D_1, D_2, D_3 与初始时刻 ($t = 0$) 样品中各个核素的比活度 A_{10}, A_{20}, A_{30} 成线性关系, 收集谱数据的开始与结束时间一定时 $a_1, b_1, b_2, c_1, c_2, c_3$ 是常数, 所以只要在不同时间测量一组 D_1 或 D_2 或 D_3 值, 就可求得 A_{10}, A_{20}, A_{30} . 进行多次谱数据收集时, 可以用最小二乘法得到最佳值.

我们考虑式(15)之二元方程:

$$D_2 = A_{10}b_1 + A_{20}b_2, \quad (23)$$

对于每一组给定的 ($b_{1i}, b_{2i}; D_{2i}$), $i = 1, 2, \dots, n$, 由 n 个方程组成一个方程组. 按最小二乘法原理, 最佳的 A_{10} 和 A_{20} 值使以下偏差之和达到最小:

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n [D_{2i} - (A_{10}b_{1i} + A_{20}b_{2i})]^2, \quad (24)$$

对 $\sum_{i=1}^n e_i^2$ 分别求关于 A_{10}, A_{20} 的偏导数, 并令之为 0, 得到以下方程组:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n b_{1i}D_{2i} &= \sum_{i=1}^n A_{10}b_{1i}^2 + \sum_{i=1}^n A_{20}b_{1i}b_{2i} \\ \sum_{i=1}^n b_{2i}D_{2i} &= \sum_{i=1}^n A_{10}b_{1i}b_{2i} + \sum_{i=1}^n A_{20}b_{2i}^2 \end{aligned} \right\}, \quad (25)$$

方程(25)的矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n b_{1i}D_{2i} \\ \sum_{i=1}^n b_{2i}D_{2i} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n b_{1i}^2 & \sum_{i=1}^n b_{1i}b_{2i} \\ \sum_{i=1}^n b_{1i}b_{2i} & \sum_{i=1}^n b_{2i}^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} A_{10} \\ A_{20} \end{bmatrix}. \quad (26)$$

该方程的解为

$$\begin{bmatrix} A_{10} \\ A_{20} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n b_{1i}^2 & \sum_{i=1}^n b_{1i}b_{2i} \\ \sum_{i=1}^n b_{1i}b_{2i} & \sum_{i=1}^n b_{2i}^2 \end{bmatrix}^{-1} \times \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n b_{1i}D_{2i} \\ \sum_{i=1}^n b_{2i}D_{2i} \end{bmatrix}. \quad (27)$$

依此类推, 由式(16)之三元方程:

$$D_3 = A_{10}c_1 + A_{20}c_2 + A_{30}c_3, \quad (28)$$

可得到下面的方程组:

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n c_1 D_{3i} \\ \sum_{i=1}^n c_2 D_{3i} \\ \sum_{i=1}^n c_3 D_{3i} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n c_{1i}^2 & \sum_{i=1}^n c_{1i}c_{2i} & \sum_{i=1}^n c_{1i}c_{3i} \\ \sum_{i=1}^n c_{1i}c_{2i} & \sum_{i=1}^n c_{2i}^2 & \sum_{i=1}^n c_{2i}c_{3i} \\ \sum_{i=1}^n c_{1i}c_{3i} & \sum_{i=1}^n c_{2i}c_{3i} & \sum_{i=1}^n c_{3i}^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} A_{10} \\ A_{20} \\ A_{30} \end{bmatrix}, \quad (29)$$

该方程的解为

$$\begin{bmatrix} A_{10} \\ A_{20} \\ A_{30} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n c_{1i}^2 & \sum_{i=1}^n c_{1i}c_{2i} & \sum_{i=1}^n c_{1i}c_{3i} \\ \sum_{i=1}^n c_{1i}c_{2i} & \sum_{i=1}^n c_{2i}^2 & \sum_{i=1}^n c_{2i}c_{3i} \\ \sum_{i=1}^n c_{1i}c_{3i} & \sum_{i=1}^n c_{2i}c_{3i} & \sum_{i=1}^n c_{3i}^2 \end{bmatrix}^{-1} \times \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n c_{1i}D_{3i} \\ \sum_{i=1}^n c_{2i}D_{3i} \\ \sum_{i=1}^n c_{3i}D_{3i} \end{bmatrix}. \quad (30)$$

6 样品测量

6.1 γ 谱仪

用 HPGe 探测器 γ 谱仪(美国 Canberra 公司制造)测量样品. 探测器为 GX3020 型, 晶体尺寸为 $\varnothing 60 \text{ mm} \times 54 \text{ mm}$, 可测量 γ 射线能量范围为 $0.004 \sim 10 \text{ MeV}$; 在 25 cm 源距, 对 ^{60}Co 点源 1332 keV 的 γ 射线峰分辨率、相对效率和峰康比分别为 1.91 keV , 37.3% 和 $60:1$. 使用 Accuspec 多道板和微机组成的计算机多道, ADC 变换增益和多道存储容量最大为 8192 道. 用 Genie-2000 谱分析软件分析谱数据. 系统使用 Canberra747 铅室, $10 \sim 1635 \text{ keV}$ 能区积分本底计数率为 2 s^{-1} .

6.2 效率刻度

用 GBW04124 铀矿渣标准物质掺入模拟基质, 混匀, 制成 $\varnothing 75 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 柱状几何条件的刻度源, 模拟基质由 SiO_2 (71.2%)、 Al_2O_3 (20.5%) 和 Fe_2O_3 (8.3%) 分析纯化学试剂混合、磨细、 120 目过筛制成. 在与样品测量完全相同的几何条件下收集刻度源的 γ 能谱和空白基质本底 γ 能谱. 各个能量的 γ 射线源效率为

$$\varepsilon_c = \frac{N_c/T_c - N_{bm}/T_{bm}}{A_c Y}, \quad (31)$$

式中, ε 为效率; N_c , N_{bm} 和 T_c , T_{bm} 分别为刻度源和基质本底 γ 能谱峰面积和谱数据收集时间; A_c 为刻度源活度; Y 为 γ 射线分支比.

由实验效率值用双对数多项式拟合得到效率曲线方程, 当 $E \leq 240 \text{ keV}$ 时,

$$\ln \varepsilon = -6.024 + 1.272 \ln E - 1.437 \times 10^{-1} (\ln E)^2, \quad (32)$$

当 $E > 240 \text{ keV}$ 时,

$$\begin{aligned} \ln \varepsilon = & 2.029 \times 10^3 - 1.658 \times 10^3 \ln E + 5.369 \times 10^2 (\ln E)^2 - \\ & 8.750 \times 10 (\ln E)^3 + 7.067 (\ln E)^4 - 2.274 \times 10^{-1} (\ln E)^5, \end{aligned} \quad (33)$$

式中, E 为 γ 射线的能量.

6.3 谱数据收集时样品中 γ 射线发射核的比活度与 D 值

测量时样品中的核素活度由下式计算:

$$A = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{N_i}{T} - n_{bi} \right) \frac{1}{\varepsilon_i} \frac{1}{Y_i} \quad (34)$$

式中, T 为样品谱数据收集时间; ε_i 为刻度源效率; Y_i 为 γ 射线的分支比; N_i 为 γ 射线的峰面积; n_{bi} 为本底峰计数率; m 是计算某核素所用 γ 射线数, 对 ^{234}Th , $m=1$; 对 $^{214}\text{Pb}/^{214}\text{Bi}$, $m=4$; 对 ^{228}Ac , $m=3$; 对 $^{212}\text{Pb}/^{208}\text{Tl}$, $m=2$. 对于与谱数据收集时间相比半衰期不是长的多核素而言, 由于谱数据收集过程中核素活度有明显的变化, 由式(34)得到的是谱数据收集一段时间内的平均活度.

由式(34)得到谱数据收集时的活度, 而不是采样时的活度, 并且在我们的计算过程中所需的不是活度而是原子核的衰变数, 把活度转化为衰变数 D :

$$D = AT = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{N_i}{T} - n_{bv} \right) \frac{1}{\varepsilon_i} \frac{1}{Y_i} T, \quad (35)$$

将由实验谱得到的 D 值和式(18)~(22)计算得到的 b_1 , b_2 或 c_1 , c_2 和 c_3 代入式(15)或(16)联立方程, 可计算得到 A_{10} , A_{20} 和 A_{30} .

6.4 沉积物样品的测定

样品于 2001 年 5 月 8 日采自厦门大学白城海滩潮间带. 当日的最低潮时间为 06:30 左右以及 18:30 左右. 采样时间从 18:00 开始至 18:30 为止, 共采集 2 个样品, 两采样点相距约 4 m, 采样点离高潮位线距离约为 25 m. 采样时只取表层 0.5 cm 厚的泥样, 每个样品重约 1 kg. 采样时发现样品 1 的采样点沉积物较稀软, 样品 2 的采样点沉积物较硬实. 回实验室将样品放置 14 h 后, 除去上面澄出的水分, 然后用 $\varnothing 75 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的塑料样品盒封装样品并上机测量, 第 1 个样品封装后立即测量, 12 h 后换测第 2 个样品, 此后相隔一定时间重测 2 个样品, 样品中核素比活度随时间变化如图 1 和图 2 所示.

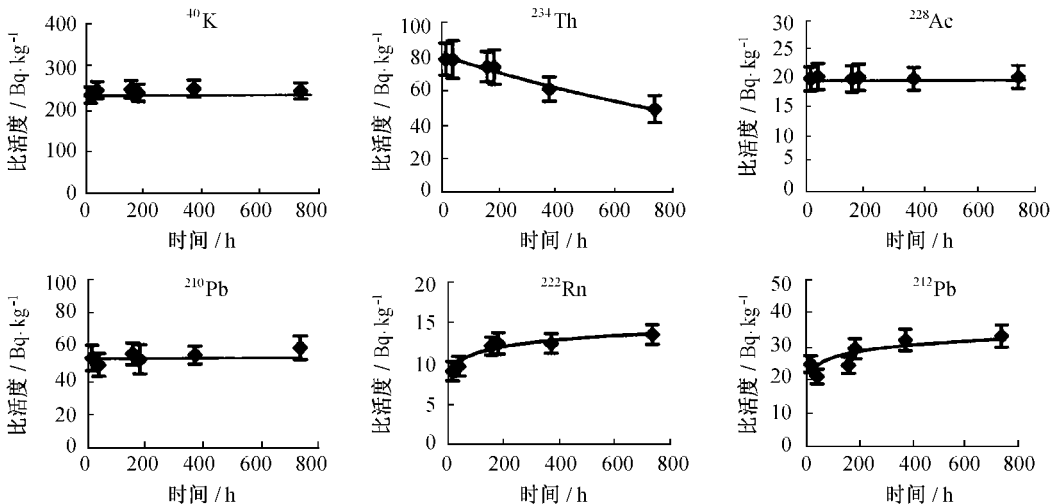


图 1 样品 1 中的核素比活度随时间变化

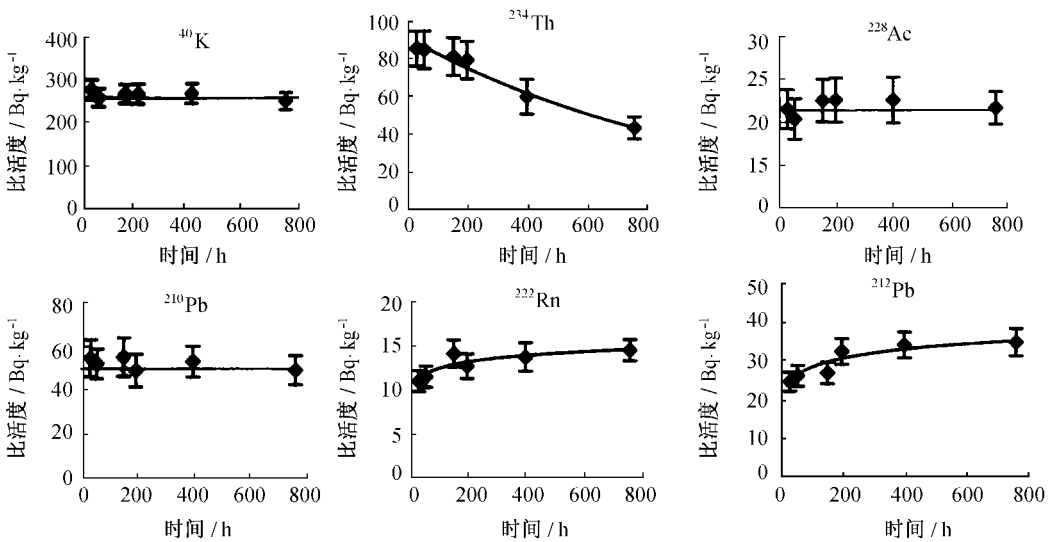


图2 样品2中的核素比活度随时间变化

6.5 最小二乘法的处理结果

由测量得到的数据用以上最小二乘方法计算得到初始时刻样品中各个核素的比活度列于表3。

7 讨论

样品1和样品2中各个核素比活度随时间变化的趋势相同。同一个样品中,在实验误差范围内, ^{40}K 、 ^{210}Pb 的比活度不随时间变化,主要是由于它们的半衰期比实验所经历的时间要长得多。

7.1 表层沉积物中U/Th/Ra/Pb不平衡

测量结果表明所研究沉积物中 $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ 、 $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$ 、 $^{228}\text{Th}/^{224}\text{Ra}/^{212}\text{Pb}$ 衰变不平衡,但与期望的结果一致。

由于钍是颗粒活性核素,铀是非颗粒活性核素,近些年 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 在输出生产力和沉积物表面混合速率研究中得到广泛应用^[12-15],样品中 ^{234}Th 比活度随时间呈下降趋势,说明样品中 ^{234}Th 的比活度比 ^{238}U 高,也就是沉积物中 ^{234}Th 过剩。从最小二乘法计算得到的初始样品中 ^{234}Th 和 ^{238}U 比活度,可以得到不同测量时间过剩的 ^{234}Th ,由此计算得 ^{234}Th 的半衰期为24.3和24.5 d,与文献[7]的数据24.1 d完全一致。

沉积物中镭同位素会通过水-沉积物界面由沉积物向水体扩散, ^{222}Rn 是惰性气体核素,由沉积物向水体扩散比镭更容易,所以镭同位素与 ^{222}Rn 经常用来研究沉积物-水界面的物质交换,本文的 $^{226}\text{Ra}-^{222}\text{Rn}$ 测定结果表明,表层沉积物中 ^{222}Rn 相对于 ^{226}Ra 亏损。

无论从图1、2还是从最小二乘法的计算结果看,不能说明 ^{228}Ra 与 ^{228}Ac 存在衰变不平衡,

表3 最小二乘法计算得初始时刻样品中各个核素的比活度(Bq/kg)

核素	样品1	样品2
^{238}U	25.6±2.8	10.9±1.8
^{234}Th	82.0±8.5	92.4±8.9
^{226}Ra	13.1±1.4	14.5±1.9
^{222}Rn	8.31±0.77	10.3±1.5
^{210}Pb	51.1±6.2	54.8±5.6
^{228}Ra	20.2±1.8	22.0±2.5
^{228}Ac	18.2±1.5	19.8±2.5
^{228}Th	33.2±3.8	35.6±4.2
^{224}Ra	14.3±1.9	19.5±2.2
^{212}Pb	48.5±4.2	47.9±3.5
^{40}K	249±28	267±31

其原因是从采样到测量,尤其对第 2 个样品的测量,与 ^{228}Ac 的半衰期相比,已经历了相当长的时间,即测量时的 ^{228}Ac 与 ^{228}Ra 不平衡已探测不到,这样由最小二乘法计算得到的 ^{228}Ac 活度已不是初始样品中 ^{228}Ac 的活度。

^{228}Th - ^{224}Ra - ^{212}Pb 的测定结果呈现出 ^{228}Th 与 ^{212}Pb 颗粒活性特征,从最小二乘法的计算结果看, ^{212}Pb 不仅相对于 ^{224}Ra 过剩,而且相对于 ^{228}Th 也过剩。由于样品采自潮间带,海洋学过程时间尺度小, ^{212}Pb 相对于 ^{224}Ra 过剩类似于 ^{210}Pb 相对于 ^{226}Ra 的过剩,且在所测的 2 个样品中过剩程度不存在量级的差别。

7.2 关于 γ 谱方法测定不平衡铀系和钍系核素

具有海洋学意义的铀系核素有 ^{238}U , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb ,钍系核素有 ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{228}Ac , ^{224}Ra 。以往用 γ 谱方法测量环境样品中的天然铀系和钍系核素,仅测量长寿命的子系母体核素 ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th 。如研究工作要求的只是测定子系母体核素 ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th 的比活度,则将样品放置相当的时间,使测量利用的 γ 射线发射核与母体达到衰变平衡,就可达到测量目的。测量 ^{226}Ra 和 ^{228}Th 时需将样品气密封放置 15~20 d,测量 ^{228}Ra 仅需放置 1 d 多,测量 ^{238}U 则需放置 100~120 d,但这样也丢失了在海洋学研究中很有意义的短寿命核素的信息。本文的意义在于测量长寿命核素的同时得到样品中 ^{222}Rn , ^{224}Ra 等较短寿命核素的含量。

待测核素包括子系子体核素时,必须在各个子系达到衰变平衡前测量样品,其中测定 $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$, $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$, $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Ac}$ 需进行 2 次以上的谱数据收集;测量 $^{228}\text{Th}/^{224}\text{Ra}/^{212}\text{Pb}$ 需要 3 次以上的谱数据收集。从图 1, 2 也可看出,由于实验误差存在,各个核素比活度随谱数据收集开始时间的变化并不平衡,所以要得到正确的结果必须进行多次谱数据收集,需要应用最小二乘法,计算出最接近真实值的结果。由于子体核素 ^{222}Rn , ^{228}Ac , ^{224}Ra 和 ^{212}Pb 半衰期短,海洋环境样品均为低放射性水平样品,收集谱数据需要较长的时间,在谱数据收集期间样品中核素活度是明显变化的,正是考虑了这个因素,核素活度计算公式(14)~(16)变得复杂,但要同时测定初始时刻样品中子系母体和子体核素的活度,本文的数据处理方法是需要的。

参考文献:

- [1] 刘广山,黄奕普. 沉积物中 ^{238}U 等 9 种放射性核素 γ 谱同时测定[J]. 台湾海峡, 1998, 17(4): 359—363.
- [2] 刘广山,黄奕普,陈性保. 锰纤维富集- γ 能谱法测定海水中的 ^{224}Ra , ^{226}Ra 和 ^{228}Ra [J]. 海洋学报, 1999, 21(5): 65—71.
- [3] 李培泉,刘志和,卢光山,等. 冲绳海槽沉积物中 U, Ra, Th, ^{40}K 的地球化学研究[J]. 海洋与湖沼, 1984, 15(5): 457—467.
- [4] 李培泉,刘志和,卢光山,等. 渤海近岸地区表层沉积物中 U, Ra, Th, ^{40}K , ^{137}Cs 的 Ge(Li) γ 谱仪测定及地球化学研究[J]. 海洋与湖沼, 1983, 14(4): 333—340.
- [5] YOKOYAMA Y, NGUYEN H V. 应用高分辨的 γ 能谱直接和不破坏试样地测定海洋沉积物、锰核和珊瑚的年龄[A]. 戈德堡(美),堀部纯男(日),猿桥胜子(日). 同位素海洋化学[M]. 黄奕普,施文远,邹汉阳等译. 北京:海洋出版社, 1990. 165—183.
- [6] REYSS J L, SCHMIDTS, LATIQUITE D, et al. Age determination of crustacean carapaces using $^{228}\text{Th}/^{226}\text{Ra}$ measurements by ultra low level gamma spectrometry[J]. Appl Radiat Isot, 1996, 47(9~10): 1 049—1 053.
- [7] FULLER C C, van GEEN A, BASKARAN M, et al. Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by ^{210}Pb , ^{234}Th , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ [J]. Marine Chemistry, 1999, 64: 7—27.
- [8] 陈敏,黄奕普,陈飞舟,等. 真光层的颗粒动力学. II. 南海海域上层水体中 ^{234}Th 清除[A]. 南海群岛海域的同位素海洋化学[M]. 北京:海洋出版社, 1996. 123—133.

- [9] 陈飞舟. 南海东北部和厦门湾海域颗粒物运移过程与输出生产力研究的同位素示踪研究[D]. 厦门: 厦门大学, 1997.
- [10] 陈绍勇, 李文权, 施文远, 等. 湄州湾沉积物的混合速率和沉积速率的研究[J]. 海洋学报, 1988, 10(5): 565—574.
- [11] FENG H, COCHRAN J K, HIRSCHBERG D. ^{234}Th and ^7Be as tracers for transport and dynamics of suspended particles in a partially mixed estuary[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(17): 2 487—2 505.
- [12] CHARETTE M A, MORAN S B. Rates of particle scavenging and particle organic carbon export estimated using ^{234}Th as a tracer in the subtropical and equatorial Atlantic Ocean[J]. *Deep Sea Res*, 1999, 46: 885—906.
- [13] EMERSON S. Gas exchange rates in small Canadian Shield lakes[J]. *Limnol and Oceanogr*, 1975, 20(5): 754—761.
- [14] MILLER R L, KRAEMER T F, MCPHERSON B F. Radium and radon in Charlotte Harbor estuary, Florida[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1990, 31: 439—457.
- [15] 伊凡诺维奇 M, 哈蒙 R S. 铀放射系不平衡及其在环境研究中的应用[M]. 陈铁梅, 赵树森, 原思训等译. 北京: 海洋出版社, 1991. 277—280.
- [16] BOLLINGER M S, MORE W S. Radium fluxes from a salt marsh[J]. *Nature*, 1984, 309: 444—446.
- [17] BOLLINGER M S, MORE W S. Evolution of salt marsh hydrology using radium as a tracer[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57(10): 2 203—2 212.
- [18] ELSIGER R J, MORE W S. ^{224}Ra , ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Winyah Bay and Delaware Bay[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1983, 64: 430—436.
- [19] 陈性保, 谢永臻, 黄奕普, 等. 厦门湾水体中 ^{224}Ra 的深度分布及其应用[J]. 海洋学报, 1998, 20(6): 50—57.
- [20] 陈性保, 黄奕普, 谢永臻, 等. 九龙江河口区水体中 ^{224}Ra 的分布及其应用[J]. 海洋学报, 1999, 21(4): 54—61.
- [21] 刘运祚. 常用放射性核素衰变纲图[M]. 北京: 原子能出版社, 1982. 447—471.
- [22] 卢希庭. 原子核物理[M]. 北京: 原子能出版社, 1981. 26—27.
- [23] 王炎森, 史福庭. 原子核物理学[M]. 北京: 原子能出版社, 1998. 138—139.
- [24] 陆志仁. 不平衡钍系的放射性计算[J]. 辐射防护, 1981, 1(5): 66—71.
- [25] 陆志仁. 不平衡铀系和钍系的放射性活度计算[J]. 辐射防护, 1984, 4(5): 366—376.

Measurement of nuclides of uranium and thorium series of disequilibrium using γ -spectroscopy

LIU Guang-shan¹, HUANG Yi-pu¹, LI Jing¹, YE Lin¹

(1. Department of Oceanography/Institute of Subtropical Oceanography, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The decay dynamic equations of two daughters are resolved as initial activities of daughters are not zero, and calculation formula of activities for measuring uranium and thorium series of disequilibrium using γ spectroscopy is given. ^{238}U , ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{224}Ra , ^{212}Pb , ^{210}Pb and ^{40}K in two sediment samples are determined as application.

Key words: uranium series; thorium series; disequilibrium series; analysis of γ -spectrum